



Universidad
Zaragoza

Mezclas líquidas multicomponente: determinación e interpretación de propiedades físico-químicas en diferentes condiciones experimentales

Trabajo Fin de Grado

Adrián Pelegrina Escolano

Dirigido por: Héctor Artigas Lafaja

Departamento de Química Física



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

ÍNDICE

1. Resumen/Summary	1
2. Introducción	2
2.1.Productos empleados	4
3. Dispositivos experimentales.....	5
3.1.Analizador de densidad y velocidad del sonido.....	5
3.2. Refractómetro.....	5
3.3.Tensiómetro.....	6
3.4. Viscosímetro capilar.....	7
3.5.Conductímetro.....	8
3.6.Calorímetro diferencial de barrido.....	8
4. Tratamiento y correlación de datos experimentales	9
4.1.Tratamiento de los datos experimentales	9
4.2.Correlación de los datos experimentales	10
5. Discusión de resultados experimentales	12
5.1.Densidad.....	12
5.2.Velocidad de propagación del sonido.....	13
5.3. Índice de refracción	14
5.4. Tensión superficial.....	15
5.5.Viscosidad dinámica	16
5.6.Conductividad eléctrica.....	17
5.7.Capacidad calorífica molar isobárica.....	18
5.8.Propiedades derivadas	18
6. Conclusiones.....	20
Bibliografía.....	22

Mezclas líquidas multicomponente

1. RESUMEN/SUMMARY

En este Trabajo de Fin de Grado presentamos un estudio termofísico lo más completo posible, que engloba el estudio de las siguientes propiedades: densidad, velocidad de propagación del sonido, índice de refracción, tensión superficial, viscosidad cinemática, conductividad eléctrica y capacidad calorífica isobárica del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-hexilpiridinio. Dicho estudio termofísico se realiza en el rango de temperatura comprendido entre 278,15 y 338,15K a una presión de 0,1 MPa. Las propiedades estudiadas han sido posteriormente correlacionadas con la temperatura. Con los valores experimentales obtenidos se han calculado algunas propiedades derivadas, como la expansibilidad isobárica, la compresibilidad isoentrópica, la refracción molar y la entropía y entalpía superficiales. Por último se han comparado tanto los resultados experimentales como los derivados con un líquido iónico análogo, tetrafluoroborato de 1-butilpiridinio, el cual comparte anión y varía en la longitud de la cadena alifática unida al catión piridinio.

In this final project we report a complete thermophysical study, which encompasses the study of the following properties: density, speed of sound, refractive index, surface tension, kinematic viscosity, electrical conductivity and isobaric heat capacity of the ionic liquid 1-hexylpyridinium tetrafluoroborate. This thermophysical study was carried out at temperature range between 278.15 and 338.15 K at a pressure of 0.1 MPa. The properties studied have subsequently been correlated with temperature. With the obtained experimental values, some related properties such as isobaric expandability, isoentropic compressibility, molar refraction, surface entropy and surface enthalpy have been calculated. Finally, both experimental and derivative results have been compared with those of a similar ionic liquid; 1-butylpyridinium tetrafluoroborate, which only differs in the length of the aliphatic chain attached to the pyridinium cation.

Mezclas líquidas multicomponente

2. INTRODUCCIÓN.

Para finalizar el Grado de Química tenemos que realizar el Trabajo de Fin de Grado, una asignatura diferente a las realizadas anteriormente, generalmente en esta rama con una gran carga de trabajo experimental, pero que conlleva mucho trabajo independiente y autónomo de búsqueda de información, requiere de una muy buena planificación y perseverancia. En definitiva, un reto para unos alumnos acostumbrados al trabajo guionizado de las asignaturas de la carrera, y un preámbulo de lo que nos depara el futuro si queremos seguir trabajando en este campo, que es el que nos gusta.

Cursando esta asignatura se pretende conseguir la interiorización de diferentes tareas como son: la búsqueda bibliográfica de información, el trabajo independiente tutorizado en el laboratorio, así como el aprendizaje del funcionamiento de diferentes dispositivos específicos del área de trabajo y equipos de investigación que detallaremos en el siguiente apartado. Esta última tarea, quizá la más enriquecedora, me ha permitido conocer y trabajar con distintos equipos no usados con anterioridad, lo que ha requerido de tiempo y esfuerzo hasta llegar a ser independiente con ellos.

A la hora de la elección del Trabajo de Fin de Grado, yo dudé entre elegir un tema relacionado con la Bioquímica o uno relacionado con la Química Física, las dos ramas de la Química que más interés me habían suscitado a lo largo de la realización de la carrera. Finalmente me decanté por la Química Física, porque a pesar de que siempre me había resultado laborioso y complicado su estudio, había terminado siendo todas las veces el más satisfactorio.

Dentro del marco de la Química Física, este trabajo se enfocó en la investigación y determinación de propiedades de diferentes mezclas multicomponente del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-hexilpiridinio (IoLiLyt 0108) con distintos disolventes. Primeramente hicimos una mezcla binaria de nuestro líquido iónico en agua en diferentes proporciones, pero no obtuvimos resultados coherentes. Por ese motivo, decidimos cambiar la perspectiva del trabajo y asentar una base de estudio sobre el líquido iónico puro, el cual apenas contaba con estudios e investigaciones previas, limitándose éstas a unas pocas determinaciones de propiedades en rangos de temperatura bastante cortos. Únicamente tres autores lo que, resumiendo, equivale a un terreno prácticamente inexplorado.

Con el término “líquido iónico” nos referimos a líquidos constituidos habitualmente por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico. Hay un gran número de cationes y aniones diferentes, lo que hace que la combinación de ambos nos ofrezca un número casi infinito de líquidos iónicos posibles con grandes diferencias en sus propiedades. Generalmente todos poseen una presión de vapor prácticamente nula, baja volatilidad/presión de vapor, y un bajo punto de fusión. Estas propiedades confieren a los líquidos iónicos una alta estabilidad química y térmica, lo que aporta grandes ventajas frente a los disolventes tradicionales, destacando especialmente desde el punto de vista de la Química Verde en una sociedad cada vez más preocupada por el medioambiente¹.

Si nos centramos en nuestro líquido iónico, el catión orgánico se trata de un ion hexilpiridinio. El catión central, “piridinio”, es el ácido conjugado de la piridina, producido por

Mezclas líquidas multicomponente

la protonación del nitrógeno del anillo, frecuentemente, como en nuestro caso, tras la alquilación. El estudio sobre el catión piridinio es muy interesante ahora mismo, debido a la escasa información que hay sobre él. Como ejemplo gráfico, en una búsqueda en la Web of Science (WOS) de nuestro catión, el hexilpiridinio, obtenemos una respuesta de tan sólo seis entradas. Los resultados se incrementan un poco más, siendo en cualquier caso escasos, si la búsqueda se amplía al catión piridinio no derivatizado.

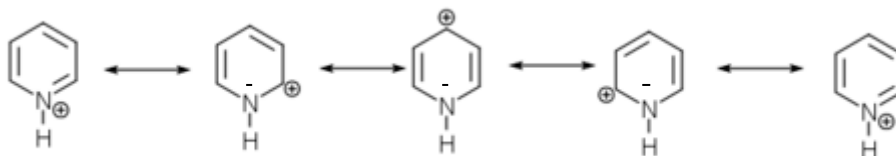


Imagen 1: Estructuras resonantes del ion piridinio.

El anión usado en nuestro experimento es el tetrafluoroborato, un anión muy inerte con poca tendencia a la coordinación pero gran capacidad precipitante, lo que lo hace idóneo para precipitar sales muy reactivas. Esto es debido a que su carga negativa se reparte entre los cuatro átomos de flúor, y a su vez, la presencia de flúor, que es muy electronegativo hace que el anión tenga una pobre basicidad.

Aunque ya se ha mencionado, quisiera destacar y explicar las tareas que ocuparon mi tiempo durante la realización del trabajo:

- Manejo de instrumentos y equipos para la medida de propiedades: refractómetro, tensiómetro, viscosímetro, densímetro y analizador de la velocidad de propagación del sonido. También equipos auxiliares como secadores, crio"cool" y balanzas de precisión. Al ser todos equipos de medida nuevos, requirieron de un proceso de aprendizaje y de varias horas de trabajo hasta poder utilizarlos con soltura y seguridad, ya que tanto los equipos como las medidas obtenidas son delicados. El funcionamiento detallado se explicará más extensamente en un apartado posterior.

- Trabajo bibliográfico, con el fin de documentarme de las caracterizaciones e investigaciones previas del compuesto aquí estudiado o de semejantes, con el objetivo de realizar posteriores comparaciones en familias análogas. Como ya se mencionó, la bibliografía para nuestro compuesto y similares era escasa, lo que complicó el trabajo e hizo que tuviéramos que ser más creativos.

- Tratamiento y correlación de datos experimentales, mediante el cálculo de determinadas propiedades termofísicas a partir de los datos obtenidos de los equipos, así como el ajuste en rectas y representaciones gráficas. Utilizamos para ello diferente software, en concreto Excel y Origin. Este último no era conocido por mí, y requirió, al igual que los equipos, de un aprendizaje previo para poder tener suficiente soltura en su manejo.

Mezclas líquidas multicomponente

2.1. Productos empleados.

Como ya hemos explicado, el líquido iónico de trabajo fue el tetrafluoroborato de 1-hexilpiridinio, el cual no fue sintetizado por nosotros, sino que fue adquirido a la casa comercial *Io-Li-Tec* con una pureza indicada por el proveedor del 99%.

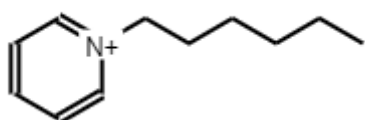


Imagen 2: Ion hexilpiridinio

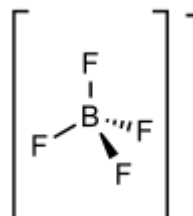


Imagen 3: Ion Tetrafluoroborato

Antes de su caracterización termofísica, el producto se sometió a un vacío de 0,05 kPa durante una noche con el objetivo de detener una concentración despreciable de agua, evitando la alteración de las propiedades termofísicas del líquido iónico.

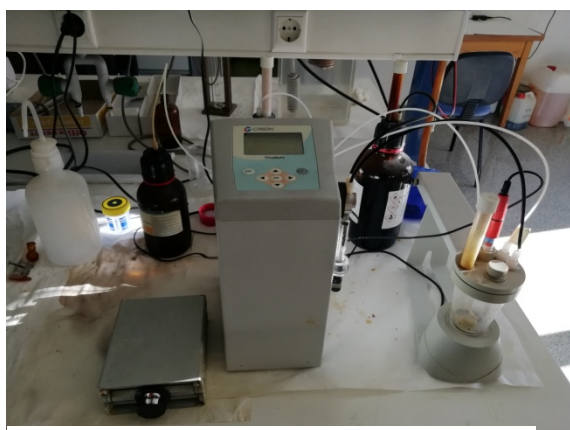


Imagen 4. Valorador automático CRISON KF 15-2B

Después del secado se determinó el contenido de agua con un valorador automático CRISON KF 15-2B, basado en la valoración Karl Fisher, la cual utiliza una solución de yodo que se añade con una bureta con pistón motorizado.

Una vez comprobado que el contenido en agua es despreciable, procedimos al posterior estudio termofísico.

Producto	Fórmula molecular	Pureza (%)	Agua (ppm)	Haluros (ppm)	Número CAS	Casa comercial
[Hpy][BF ₄]	C ₁₁ H ₁₈ NBF ₄	99	623	<100	474358-70-2	Io-Li-Tec

Tabla 1: Características del líquido iónico utilizado.

Mezclas líquidas multicomponente

3. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.

A continuación procederemos a describir los equipos experimentales utilizados durante la realización del trabajo.

3.1. Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido.

Utilizamos para determinar las medidas de densidad y de propagación del sonido un analizador *Anton Paar DSA-5000*. El funcionamiento de este dispositivo se fundamenta en determinar electrónicamente el periodo de oscilación (τ) de un tubo con forma de *U* en el que hemos introducido la muestra anteriormente.



Imagen 4. Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido Anton Paar DSA-5000

Para realizar la medida debemos introducir la muestra de estudio, el líquido iónico en nuestro caso, en el equipo con ayuda de una jeringuilla, evitando siempre la formación de burbujas de aire que podrían alterar la medida y provocar errores, la no representatividad de la medida.

El equipo funciona de forma automática corrigiendo la influencia de la viscosidad a la hora de determinar la densidad, los valores de incertidumbre de la densidad para este equipo son de $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^3$.

Por otra parte, la velocidad de propagación del sonido se calcula a partir del periodo de oscilación de pulsos ultrasónicos cuando atraviesan longitudinalmente nuestra muestra que ocupa una longitud conocida en el interior del equipo. La incertidumbre en este caso es de $\pm 0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Para la limpieza del equipo, se introduce acetona en la cavidad donde habíamos introducido nuestro líquido anteriormente llenando completamente el “loop” asegurándonos que no quedan restos de nuestro líquido. La acetona restante se elimina mediante secado haciendo circular aire con una bomba por un periodo aproximado de diez minutos.

3.2. Refractómetro

Para determinar el índice de refracción usamos el refractómetro *Abbemat HP* de *Dr Kernchen*. Los datos obtenidos con este equipo tienen una incertidumbre asociada de $\pm 5 \cdot 10^{-6}$.

Para llevar a cabo la medida hacemos uso de una pipeta Pasteur, con el que añadimos una pequeña cantidad de muestra sobre una oquedad de superficie lisa de prisma de zafiro sintético que posteriormente cerraremos. Sobre la muestra se incide un rayo cónico de luz en el espectro del color amarillo con una longitud de onda de $589,3 \pm 0,1 \text{ nm}$ (línea D del sodio).

Mezclas líquidas multicomponente



Imagen 5.. Refractómetro Abbemat
HP de Dr. Kernchen.

La temperatura tanto del prisma como de la muestra es controlada por un dispositivo Peltier incorporado en el propio equipo y tiene una imprecisión asociada de $\pm 0,002$ K.

Después de cada uso del equipo es necesaria una limpieza posterior, la cual se realiza fácilmente con acetona la cual se aspira con una trompa de vacío, evitando el uso de papel para no rayar el cristal.

3.3. Tensiómetro.

Para determinar la tensión superficial usamos un tensiómetro de *gota Lauda TVT-2* el cual lleva asociado una incertidumbre de $\pm 0,1$ mN·m⁻¹. El equipo está a temperatura controlada gracias a un termóstato *Lauda E-200*, con una incertidumbre de $\pm 0,01$ K.



Imagen 6. Tensiómetro Lauda TVT-2

Para realizar la medida colocamos una jeringa rellena de nuestro líquido iónico en un soporte de metacrilato que cuanta con dos camisas por las que circula el agua termostatzada. El líquido iónico irá formando una gota en la punta de la jeringa, que irá aumentando de tamaño hasta que el peso de la gota ya no pueda ser sostenido por la tensión superficial del líquido. A la hora de introducir la muestra en la jeringa debemos tener cuidado de no introducir burbujas de aire que pueda dar datos equivocados.

En el apartado de cálculos obtenemos las tensiones superficiales a partir del volumen de gota utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot V_{gota} \cdot f}{2 \cdot \pi \cdot r_{capilar}}$$

donde $\Delta\rho$, es la diferencia de densidad entre las fases adyacentes; g , la aceleración gravitatoria; $r_{capilar}$, radio del capilar; V_{gota} , es el volumen de la gota y f , una constante experimental.

Para limpiar la jeringa usamos isopropanol y lo secamos con un secador manual.

Mezclas líquidas multicomponente

3.4. Viscosímetro capilar.

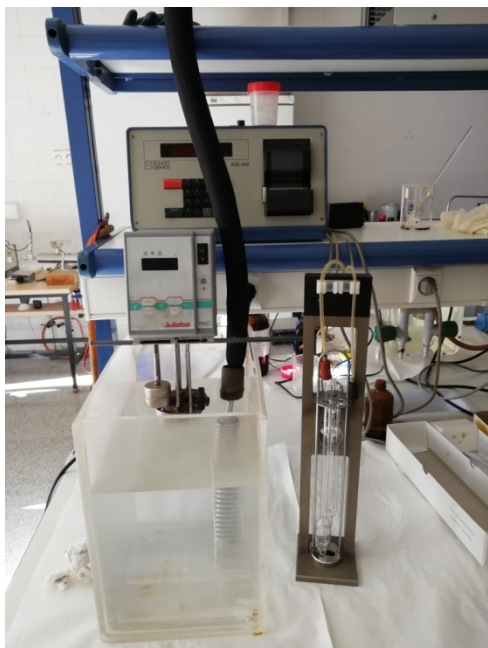


Imagen 7. Viscosímetro capilar Ubbelohde de SchottGeräte., junto con baño Julabo MC.

Para la determinación de la viscosidad cinemática, ν , utilizamos un viscosímetro capilar Ubbelohde de Schott-Geräte, que es un tubo en forma de U con dos ramificaciones en uno de los extremos y un tubo con ensanchamiento en el otro, que nos mide el tiempo que tarda en bajar la muestra por uno de los tubos. Por uno de los tubo asciende la muestra por aspiración y por el otro descende por gravedad, el tercer tubo, es un tubo auxiliar de seguridad.

Para determinar la viscosidad dinámica o absoluta, η , se realiza el producto de la viscosidad cinemática, ν , y la densidad, ρ :

$$\eta = \nu \cdot \rho$$

El viscosímetro se coloca en un soporte metálico y se conecta con la unidad automática de medida.

Las medidas de tiempo, son tomadas por la unidad automática, y también manualmente, ya que un problema frecuente es que la medida se termine antes de tiempo si una burbuja de aire se reconoce por el sensor como que ya ha bajado toda la muestra.

La viscosidad cinemática se calcula a partir de las medidas de tiempo con la siguiente ecuación:

$$\nu = k \cdot (\bar{t} - \Delta_{HC}) = k \cdot \left(\bar{t} - \frac{E}{k \cdot \bar{t}^2} \right)$$

donde k es la constante del capilar proporcionada por el fabricante; E es una constante que depende del tipo de viscosímetro y Δ_{HC} es la corrección de Hagenbach, cuyo significado físico está relacionado con la pérdida de energía cinética en el flujo del líquido.

Para el estudio de la viscosidad utilizamos dos viscosímetros con diferentes constantes, uno con $k = 0,9939 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ para el rango de temperaturas 278,5-318,5 K y otro con $k = 0,02981 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ para el rango de temperaturas de 318,15 a 338,15 K.

Para ambos viscosímetros la incertidumbre de la medida es del 1%.

Mezclas líquidas multicomponente

Para controlar la temperatura, introducimos el viscosímetro junto con su soporte de medida en un baño termostatzado con un dispositivo *Julabo MC* que determina la viscosidad a diferentes temperaturas. La incertidumbre asociada a la temperatura es de $\pm 0,01$ K.

La limpieza del capilar se realiza con agua e isopropanol habitualmente, y eventualmente, cuando es necesario, con mezcla crómica.

3.5. Conductímetro.

Para determinar la conductividad utilizamos un conductímetro *CRISON GLP 31*, consistente en una célula que mide la conductividad por medio de dos electrodos de platino separados una determinada distancia en un soporte de vidrio. El equipo nos ofrece la conductividad con una incertidumbre asociada del 1%.

Antes de poder utilizar el equipo con nuestra muestra, este debe de ser calibrado con dos disoluciones patrón de KCl, la primera con una conductividad de $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y la segunda con una conductividad de $12,88 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, ambas son provistas por la misma casa comercial del equipo.



Imagen 8. Conductímetro CRISON GLP 31., junto con baño Julabo MC.

Para la operación introducimos la muestra en el soporte de vidrio que está termostáticamente sellado con una camisa y que tiene un agitador magnético en su interior con la finalidad de homogeneizar la temperatura interior. La termostatización se vuelve a realizar con el baño ya anteriormente utilizado *Julabo MC*.

Para conocer la temperatura en su interior se utilizó un termómetro *F250* de *Automatic Systems Laboratories*.

La limpieza del electrodo se realiza con agua miliQ y la de la camisa con acetona y secado por calor.

3.6. Calorímetro diferencial de barrido.



Imagen 9. Calorímetro diferencial de barrido TA Instruments Q2000.

Para medir la capacidad calorífica molar isobárica se utilizó un calorímetro diferencial de barrido de la casa comercial *TA Instruments Q2000*.

Antes de realizar nuestra medida se necesitó la calibración del equipo, de la temperatura y del flujo de energía, para ello utilizamos una muestra estándar de indio, que tiene una temperatura de fusión es $429,76 \text{ K}$ y una entalpía de $3,296 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Mezclas líquidas multicomponente

Necesitamos otra calibración para trabajar con el equipo, para esta calibración adicional usamos zafiro como compuesto de referencia.

La incertidumbre del equipo para la medida de la capacidad calorífica molar isobárica es del 1%.

4. TRATAMIENTO Y CORRELACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES.

4.1. Tratamiento de datos experimentales.

De las propiedades termofísicas obtenidas experimentalmente vamos a deducir otras que nos ayudarán a completar la caracterización químico-física de nuestro compuesto. A continuación vamos a describir cada una y como la deducimos matemáticamente.

- Compresibilidad isoentrópica: Su determinación se obtiene indirectamente a partir de la inversa de la densidad, ρ , por la velocidad de propagación del sonido al cuadrado, u^2 , consideramos la absorción ultrasónica despreciable, la expresión es la siguiente:

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho \cdot u^2}$$

- Refracción molar: Magnitud relacionada con la densidad y el índice de refracción; se calculó mediante la relación de Lorentz-Lorenz, en la que V_m es el volumen molar a cada temperatura y n_D el índice de refracción.

La refracción molar se entiende como el volumen ocupado por un mol de moléculas si no incluimos el volumen libre, el volumen ocupado por los iones.

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot V_m$$

- Entropía superficial: Es la variación de la tensión superficial con respecto de la temperatura:

$$\Delta S^\sigma = - \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_p$$

- Entalpía superficial: La obtenemos a partir de los datos de la tensión superficial con respecto de la temperatura a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta H^\sigma = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_p$$

- Expansibilidad térmica: Se calcula utilizando los datos de densidad a presión constante y temperatura variable. Se entiende como el cambio del volumen molar con respecto a la temperatura, el cálculo se realiza con la siguiente expresión:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dT} \right)_p$$

Mezclas líquidas multicomponente

4.2. Correlación de los datos experimentales.

La correlación con la temperatura de las propiedades: densidad, índice de refracción, tensión superficial y capacidad calorífica molar isobárica realizó con un ajuste lineal como el siguiente:

$$Y = A \cdot T + B$$

donde Y es la propiedad estudiada, T la temperatura en Kelvin y A y B diferentes parámetros ajustables.

Para la correlación con la temperatura en el caso de la velocidad de propagación del sonido, el ajuste se correspondió con el de una ecuación de segundo grado como la siguiente:

$$u = A \cdot T^2 + B \cdot T + C$$

siendo u la velocidad de propagación del sonido, T la temperatura en Kelvin y A , B y C diferentes parámetros ajustables.

Por otra parte la variación de la viscosidad dinámica y la conductividad con la temperatura se ajustó la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)^{2,3,4}:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$
$$\kappa = \kappa_\infty \cdot \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right)$$

donde η_0 , κ_∞ , B y T_0 son parámetros ajustables cuyo significado físico se deduce de la ecuación de Arrhenius; η_0 y κ_∞ representan la viscosidad mínima y la conductividad iónica máxima respectivamente a una temperatura hipotética infinita, el parámetro B se calcula como $B = E_a/k_B$, donde E_a es la energía de activación, (energía necesaria para que un ion salte a un hueco libre) y k_B es la constante de Boltzmann.

En todos los casos se ha calculado la desviación relativa cuadrática media, $DRCM$, entre los datos experimentales y los correlacionados a partir de la ecuación siguiente:

$$DRCM(\%) = 100 \cdot \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Y_{i,exp} - Y_{i,corr}}{Y_{i,exp}} \right)^2 \right)^{1/2}$$

donde $Y_{i,exp}$ es la magnitud experimental, $Y_{i,corr}$ es la magnitud correlacionada con la correspondiente expresión y n es el número de datos experimentales. La $DRCM$ es una medida de la validez de la correlación.

Mezclas líquidas multicomponente

A continuación se presenta una tabla donde aparecen los parámetros de correlación junto con las desviaciones relativas cuadráticas medias en el caso de la viscosidad dinámica y la conductividad.

Propiedad	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>DRCM (%)</i>	
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	-0,000665	1,352491	0,01	
n_D	-0,000271	1,529781	0,01	
$\sigma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	-0,0718	61,22	0,13	
$C_{p,m}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0,8006	272,33	0,07	

Propiedad	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>DRCM (%)</i>
$u/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0,010243	8,962993	3304,015	0,09

Propiedad	κ_∞	<i>B</i>	T_0	<i>DRCM (%)</i>
$\kappa/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	4620,718	-1146,602	169,449	1,01

Propiedad	η_0	<i>B</i>	T_0	<i>DRCM (%)</i>
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	0,06912	1057,7884	174,41035	0,89

Tabla 2. Parámetros de ajuste de las propiedades con la temperatura a presión atmosférica.

Mezclas líquidas multicomponente

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En este apartado procederé a describir y representar las propiedades termofísicas estudiadas del líquido iónico con el que hemos trabajado $[\text{Hpy}][\text{BF}_4]$. Las propiedades estudiadas son: densidad, velocidad de propagación del sonido, compresibilidad isoentrópica, índice de refracción, tensión superficial, viscosidad dinámica, conductividad eléctrica y capacidad calorífica molar isobárica.

Para un estudio más completo se compararán nuestros datos experimentales con los de las propiedades termofísicas del $[\text{Bpy}][\text{BF}_4]$ ⁵ obtenidos en la referencia. La diferencia entre nuestro líquido iónico y el líquido iónico que usamos para la comparación es el número de carbonos de la cadena alifática unida al nitrógeno de anillo piridinio, toda diferencia entre ambos líquidos iónicos serán debidos a esta diferencia de longitud de la cadena.

Los valores experimentales que se van a discutir vienen recogidos en el anexo, y son representados gráficamente a continuación.

5.1. Densidad.

La densidad en los líquidos iónicos disminuye linealmente con el aumento de la temperatura, se expanden a medida que la temperatura se incrementa, así ocurre también para nuestro objeto de estudio el $[\text{Hpy}][\text{BF}_4]$, se puede ver en la figura 1, y para el $[\text{Bpy}][\text{BF}_4]$.

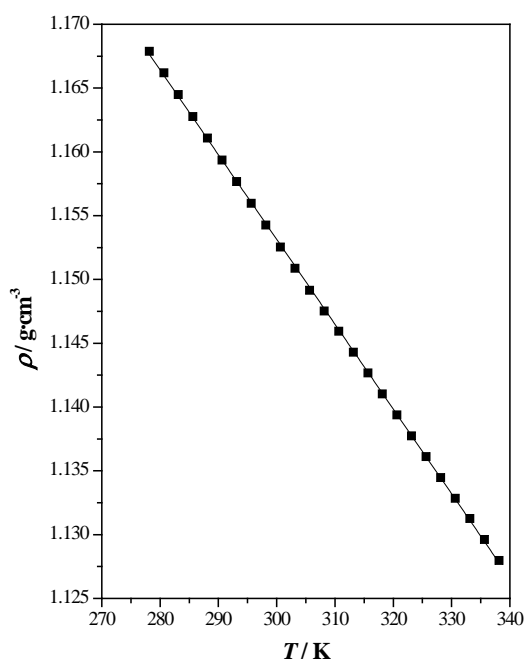


Figura 1: Densidad, ρ , a $p = 0,1$ MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

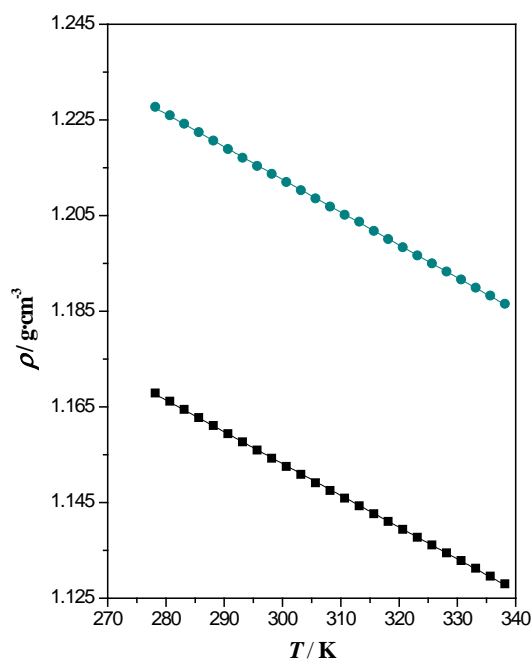


Figura 2: Densidad, ρ , a $p = 0,1$ MPa, en función de la temperatura: (■) $[\text{Hpy}][\text{BF}_4]$; (●) $[\text{Bpy}][\text{BF}_4]$

Mezclas líquidas multicomponente

La densidad de ambos compuestos depende de la longitud de la cadena alifática, disminuyendo la densidad con el aumento de longitud de la cadena, de esta forma la densidad menor corresponde al objeto de este estudio. Estas deducciones, que concuerdan con experimentos previos⁶, se pueden observar en la figura 2.

Esta diferencia de densidad como función de la longitud de cadena, es debida a que una cadena corta beneficia de cara a un empaquetamiento más compacto de ambos iones, encontrándose de esta manera el [Hpy][BF₄] con mayores impedimentos estéricos.

5.2. Velocidad de propagación del sonido.

La velocidad de propagación del sonido en líquidos iónicos disminuye con el aumento de la temperatura, en nuestro caso, [Hpy][BF₄], el decrecimiento sigue un ajuste polinómico, casi lineal, como puede verse en la figura 3.

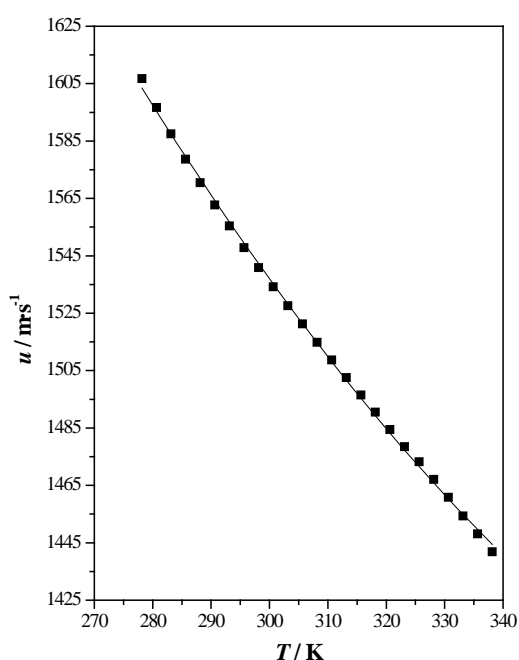


Figura 3: Velocidad de propagación sonido, u , a $p = 0,1$ MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de

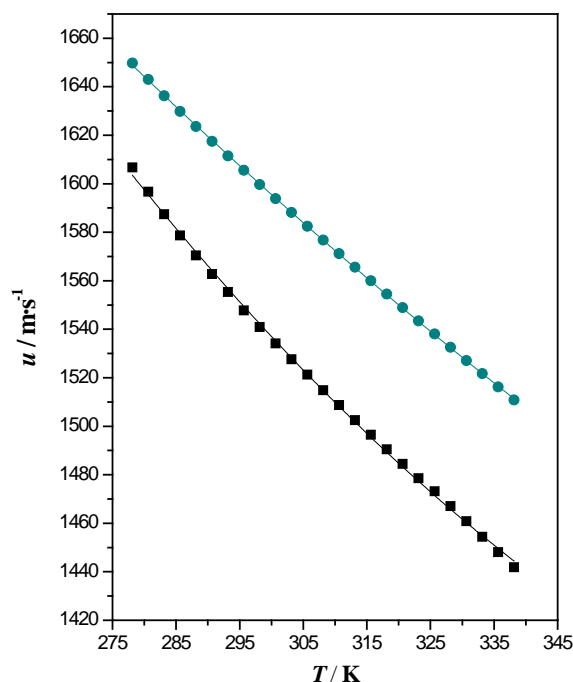


Figura 4: Velocidad de propagación sonido, u , a $p = 0,1$ MPa, en función de la temperatura: (■)[Hpy][BF₄]; (▲)[Bpy][BF₄]

Esta disminución con la temperatura se debe a dos factores principales, la estructura molecular y las interacciones intermoleculares, ambas influyen en el empaquetamiento de los iones⁷.

Para el [Bpy][BF₄] la disminución de la velocidad de propagación del sonido con la temperatura sigue un ajuste lineal, ver figura. Los valores de velocidad de propagación del sonido son levemente más altos para el caso del [Bpy][BF₄], con lo que podríamos pensar que un aumento de longitud de la cadena alifática provoca una disminución de esta propiedad, como se ve en los artículos referenciados.

En cualquier caso observando nuestro estudio, así como estudios anteriores⁸, se puede ver que la influencia del catión en esta propiedad es bastante pequeña observándose

Mezclas líquidas multicomponente

diferencias de apenas $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ entre un catión y otro a una misma temperatura. Bastante más alta es esta variación cuando se cambia el anión de trabajo, observándose variaciones medias de $450 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ entre dos aniones.

5.3. Índice de refracción.

El índice de refracción disminuye linealmente con la temperatura, como puede observarse en las gráficas siguientes, figura 5 y 6:

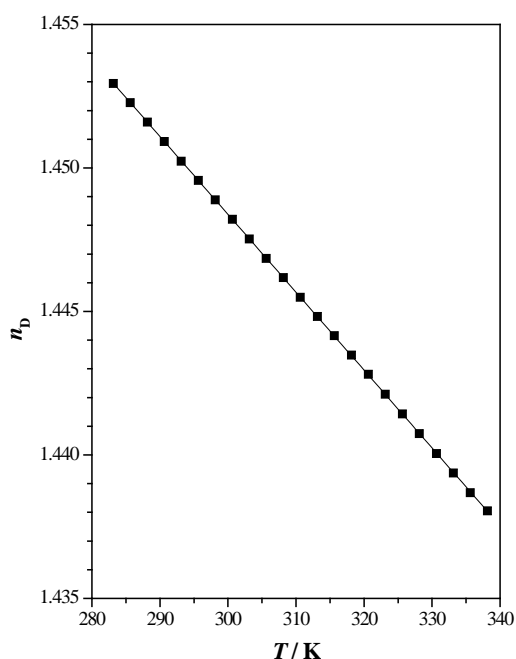


Figura 5: índice de refracción, n_D , a $p = 0,1 \text{ MPa}$, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

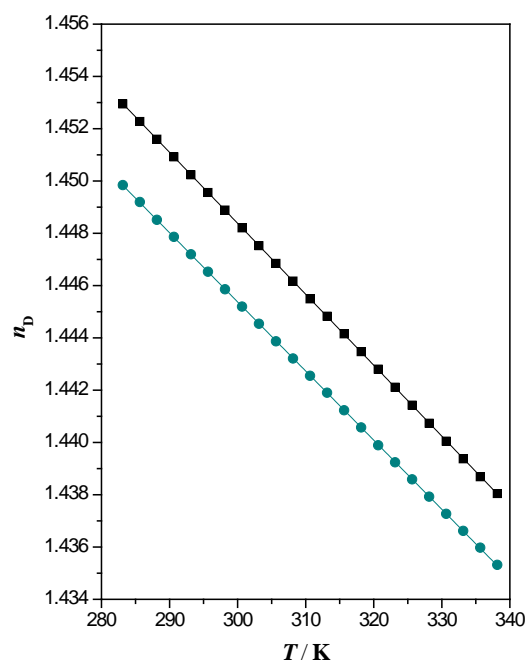


Figura 6: índice de refracción, n_D , a $p = 0,1 \text{ MPa}$, en función de la temperatura: (■) [Hpy][BF₄]; (●) [Bpy][BF₄].

El índice de refracción para ambos líquidos muestra una tendencia similar a la de la densidad y a la de la velocidad del sonido, disminuyendo linealmente conforme la temperatura aumenta.

Según estudios anteriores del índice de refracción, este aumenta a medida que disminuye el volumen molar reducido, al que podemos definir como la diferencia entre el volumen molar total y el volumen molar no ocupado, es decir, cuanto mayor empaquetamiento presenta un material menor es la velocidad de la luz y en consecuencia mayor es el índice de refracción^{9,10}.

Por ese motivo, una mayor cadena alifática del catión nos daría un peor empaquetamiento y con ello un menor índice de refracción. No ocurre esto en nuestro estudio comparativo, donde el [Bpy][BF₄] que presenta una cadena alifática más corta y debería

Mezclas líquidas multicomponente

presentar un índice de refracción mayor, presenta un valor menor de esta propiedad que el [Hpy][BF₄]

Con los datos de densidad e índice de refracción y la masa molecular del compuesto, podemos calcular la refracción molar con la fórmula ya indicada en la página nueve.

5.4. Tensión superficial.

La tensión superficial al igual que todas las propiedades estudiadas anteriormente, también disminuye de manera lineal con el aumento de la temperatura, podrá verse en las figuras 7 y 8.

La tensión superficial es una propiedad relacionada con la longitud de las interacciones entre las moléculas (iones para nuestro estudio) de una sustancia. La energía de la superficie es mayor que las partículas en el seno del líquido por la menor compensación entre fuerzas moleculares, por ese motivo es más favorable energeticamente que las moléculas no estén en la superficie¹⁰. Cuanto más fuerte es la interacción molecular, más energía se necesita para transportar una molécula hasta la superficie, mayor será la tensión superficial¹¹. El valor de la tensión superficial está influenciado por el tamaño del catión aumentando esta a medida que disminuye el tamaño de los iones.

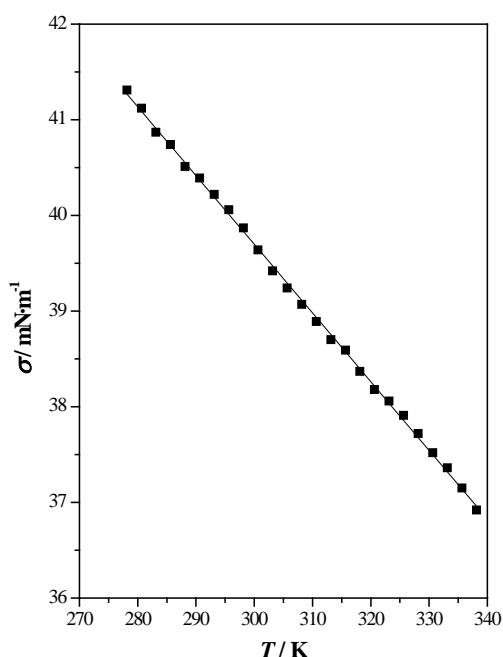


Figura 7: Tensión superficial, σ , a $p = 0,1$ MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

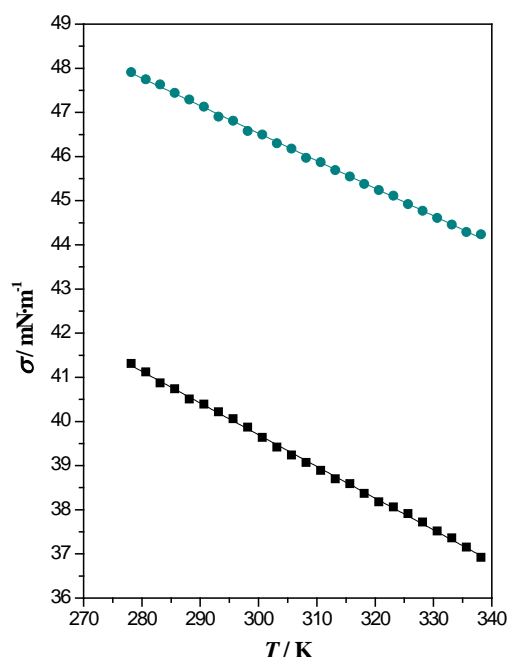


Figura 8: Tensión superficial, σ , a $p = 0,1$ MPa, en función de la temperatura: (■) [Hpy][BF₄]; (●) [Bpy][BF₄]

Mezclas líquidas multicomponente

Por ese motivo, la tensión superficial es mayor en el [Bpy][BF₄] que en nuestro líquido iónico [Hpy][BF₄], ya que presenta una menor longitud de cadena alifática y con ello un menor tamaño. Efectivamente así se observa en nuestras gráficas comparativas.

5.5. Viscosidad dinámica.

La viscosidad dinámica disminuye según un ajuste VFT a medida que aumenta la temperatura, figuras 9 y 10.

Las viscosidad de un líquido iónico depende de las interacciones coulombinas así como de la organización interna y su capacidad de flujo¹⁰. Nuestro líquido iónico tiene un valor más alto de viscosidad dinámica que otros compuestos análogos de ión dipiridinio debido a su cadena alifática relativamente larga de seis carbonos y así se demuestra en la gráfica comparativa con el [Bpy][BF₄].

Que la longitud de cadena aumente la viscosidad dinámica se explica debido a la formación de estructuras en el líquido, donde las cadenas alifáticas crean regiones no polares a la vez que las partes polares forman regiones iónicas. Atribuimos el aumento de la viscosidad a estas microestructuras¹¹.

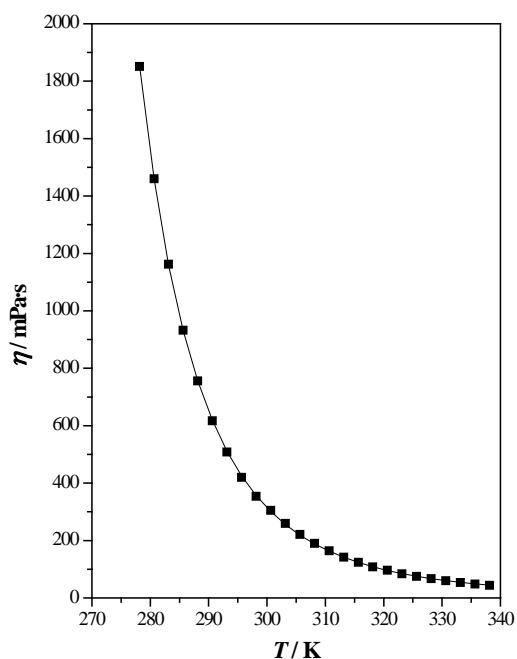


Figura 9: Viscosidad dinámica, η , a $p = 0,1$ MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

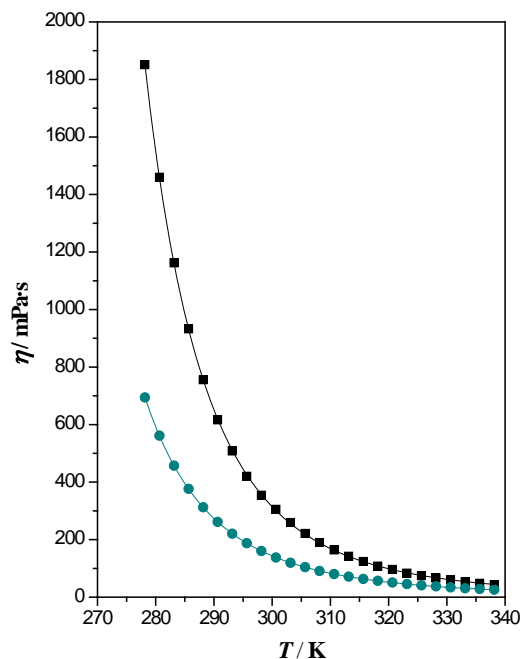


Figura 10: Viscosidad dinámica, η , a $p = 0,1$ MPa, en función de la temperatura: (■) [Hpy][BF₄]; (●) [Bpy][BF₄]

Mezclas líquidas multicomponente

5.6. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica aumenta según ajuste VFT con la temperatura, diciéndose que presenta un comportamiento inverso a la viscosidad.

Para esta propiedad, el [Bpy][BF₄] tiene un aumento bastante más pronunciada con la temperatura que nuestro compuesto, presentando para las temperaturas más altas trabajadas valores que triplican al nuestro.

Se puede ver en las figuras 11 y 12.

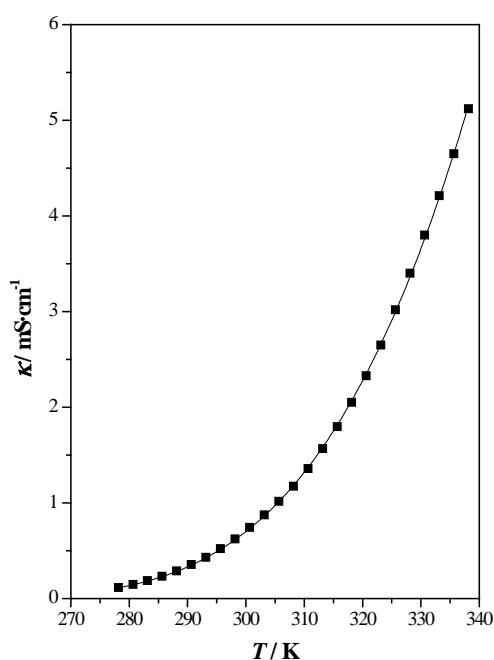


Figura 11: Conductividad eléctrica, κ , a $p = 0,1$ MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

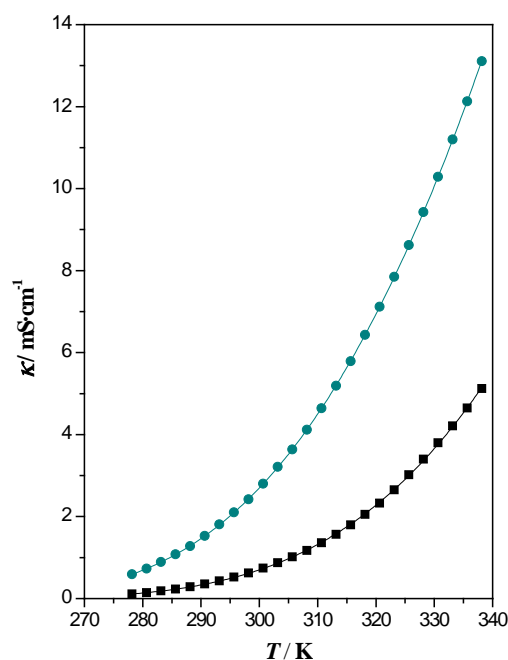


Figura 12: Conductividad eléctrica, κ , a $p = 0,1$ MPa, en función de la temperatura: (■)[Hpy][BF₄]; (●)[Bpy][BF₄]

Al contrario que en la viscosidad, una cadena alifática larga dará valores menores de conductividad¹². Efectivamente así ocurre en nuestro estudio comparativo donde [Bpy][BF₄] presenta valores significativamente más altos de conductividad que [Hpy][BF₄]. Esto se debe a que como ya se ha explicado antes, el tamaño del catión aumenta con la cadena alifática y esto hace que aumente la resistencia de transferencia de los iones a causa de una peor movilidad.

Mezclas líquidas multicomponente

5.7. Capacidad calorífica molar isobárica.

La capacidad calorífica molar isobárica aumenta linealmente con la temperatura, se ve en las figuras 13 y 14.

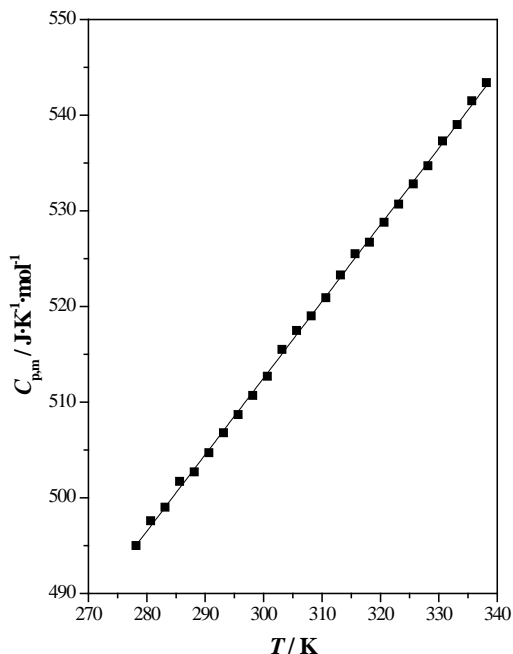


Figura 13: Capacidad calorífica, C_p , a $p = 0,1$ MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

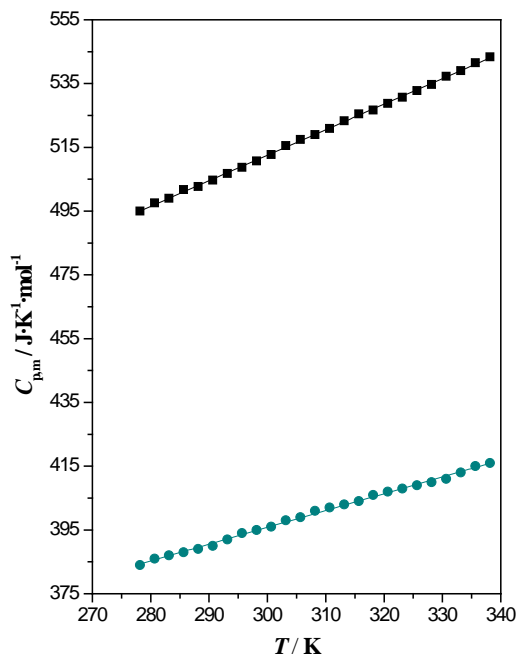


Figura 14: Capacidad calorífica, C_p , a $p = 0,1$ MPa, en función de la temperatura: (■)[Hpy][BF₄]; (●)[Bpy][BF₄]

Cuantos más átomos tenga una molécula, más modos vibracionales va a tener con lo que va a ser capaz de almacenar más energía, esto se traduce en una mayor cantidad de energía suministrada para provocar un cambio en ella¹³. Es por eso que nuestro compuesto [Hpy][BF₄] presenta un valor mayor de esta propiedad que [Bpy][BF₄].

5.8. Propiedades derivadas.

- Compresibilidad isoentrópica, κ_s : las de nuestro líquido iónico [Hpy][BF₄] son algo mayores que las encontradas para el [Bpy][BF₄], confirmamos de esta manera que nuestro líquido iónico tiene un empaquetamiento menos eficaz.

$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$	T / K		
	283,15	310,65	338,15
[Hpy][BF ₄]	340,78	383,40	426,46
[Bpy][BF ₄]	305,09	336,13	369,20

Tabla 3. Comparativa de compresibilidad isoentrópica, κ_s , entre [Hpy][BF₄] y [Bpy][BF₄]

Mezclas líquidas multicomponente

- Coeficiente de expansión isobárico, α_p : Hemos calculado unos resultados significativamente menores que para los disolventes orgánicos usuales¹⁴, este coeficiente aumenta con la temperatura y es algo mayor para nuestro compuesto que para el [Bpy][BF₄]

- Entalpía y entropía superficiales: En ambos casos nos encontramos con un valor levemente mayor para el [Bpy][BF₄] que las calculadas para el [Hpy][BF₄], este hecho nos confirma que las interacciones en el seno del [Bpy][BF₄] son más intensas.

Propiedad	T / K		
	283,15	310,65	338,15
α_p / K^{-1}	0,5690	0,5799	0,5891
$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$	340,78	383,40	426,46
$R_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	28,283	28,329	28,360
$\Delta S^\sigma / \text{mN} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	0,0718	0,0718	0,0718
$\Delta H^\sigma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	61,281	61,195	61,199

Tabla 4. Propiedades termofísicas derivadas del líquido iónico [Hpy][BF₄], a $p = 0,1$ MPa y a tres temperaturas distintas. Expansibilidad isobárica, α_p compresibilidad isoentrópica, κ_s , refracción molar, R_m , entropía superficial, ΔS^σ y entalpía superficial, ΔH^σ .

Para terminar este estudio, vamos a comparar nuestros datos experimentales, con los obtenidos para nuestro mismo compuesto en la bibliografía:

Referencia	Temperatura/K	ρ	n_D
Tomida ¹⁵	293.15 – 333.15	0.80	
Dreiseitlova ¹⁶	298.15	0.55	
Espiau ¹⁷	298.15	0.81	$1.5 \cdot 10^{-3}$

Tabla 5. Promedio de las diferencia entre nuestros datos experimentales y los sacados de la literatura a $p = 0.1$ MPa.

Como se puede ver, los estudios realizados sobre nuestro compuesto son escasos, limitándose a las propiedades de densidad e índice de refracción para unos pequeños rangos de temperatura. En cualquier caso presentan valores similares.

Mezclas líquidas multicomponente

6. CONCLUSIONES.

Para este Trabajo de Fin de Grado, hemos realizado una caracterización de varias propiedades termofísicas del líquido iónico [Hpy][BF₄] a presión atmosférica en el rango de temperaturas comprendido entre 278,15K y 338,15K y su posterior comparación con bibliografía y con el líquido iónico [Bpy][BF₄], que difiere con el nuestro en la longitud de la cadena alifática unida al catión piridinio. Además de esto, se han calculado algunas magnitudes derivadas como la expansibilidad térmica, la compresibilidad isoentrópica, la refracción molar y la entropía y entalpía superficiales

Las propiedades caracterizadas y comparadas han sido las siguientes:

- Densidad: el ajuste de ambos compuestos comparados ha sido semejante, y ambos con una tendencia descendente con la temperatura, siendo la densidad del [Hpy][BF₄] algo menor, lo que concuerda con lo visto en la bibliografía, la densidad disminuye con el aumento de la cadena.

- Velocidad de propagación del sonido: la tendencia de ambos compuestos comparados ha sido semejante, descendente con la temperatura, siendo la densidad del [Hpy][BF₄] algo menor, lo que concuerda con lo visto en la bibliografía, la densidad disminuye con el aumento de la cadena.

- Índice de refracción: El índice de refracción para ambos líquidos es descendente con la temperatura. Según bibliografía una mayor cadena alifática nos debería ofrecer un menor índice de refracción, lo que no ocurre para esta comparación.

- Tensión superficial: Para ambos líquidos sigue igualmente una tendencia descendente lineal con la temperatura, en este caso, sí que es acorde con la bibliografía siendo menor esta propiedad para nuestro compuesto.

- Viscosidad dinámica: Para ambos compuestos disminuye según un ajuste VFT a medida que aumenta la temperatura, siendo para nuestro compuesto mayor, lo que es acorde con la bibliografía.

- Conductividad eléctrica: Para ambos compuestos aumenta según ajuste VFT con la temperatura, siendo para nuestro compuesto menor, lo que es acorde con la bibliografía.

- Capacidad calorífica molar isobárica: Para los dos líquidos iónicos aumenta linealmente con la temperatura, siendo mayor para nuestro compuesto, como es lógico debido al mayor número de niveles vibracionales.

Viendo globalmente todas las propiedades, podemos ver, que todas, a excepción del índice de refracción, siguen la tendencia global para este tipo de compuestos, lo que nos permite decir que el estudio tiene valor y lo podemos dar como aceptado.

Si dirigimos las conclusiones hacia lo personal, tengo que decir que ha sido una experiencia enriquecedora, que me ha permitido ver la carrera desde otra perspectiva y me ha

Mezclas líquidas multicomponente

dado la oportunidad de trabajar con gente fantástica que me ha enseñado muchísimo. Ha sido un trabajo duro, con exigencia y presión en algunos momentos, y muchas horas de laboratorio que me han hecho sentirme químico. Porque al fin y al cabo, de eso va la cosa, este trabajo ha sido un camino para dejar atrás la vida universitaria de estudiante, y ahora se me abren diferentes caminos y muchas posibilidades, aunque siempre con un poco de incertidumbre inevitable en estos días.

Mezclas líquidas multicomponente

BIBLIOGRAFÍA:

1. P. Wasserscheid, T. Welton, "Ionic Liquids in Synthesis", Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2003).
2. H. Vogel, Das temperature bhängigkeit gesetZ der viskosität von flüssigkeiten, Z. Phys. 22 (1921) 645–646.
3. G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, Am.Ceram. Soc. J. 8 (1925) 339–355.
4. G. Tammann, W. Hesse, Die abhängigkeit der viscosität von der temperatur bieunterkühlten flüssigkeiten, Z. Anorg. Allg. Chem. 156 (1926) 254–257.
5. I. Bandrés, F. M. Royo, I. Gascón, M. Castro, C. Lafuente, Anion Influence on Thermophysical Properties of Ionic Liquids: 1-Butylpyridinium Tetrafluoroborate and 1-Butylpyridinium Triflate, J. Phys. Chem. B, 114 (2010) 3601–3607
6. Q.-S.Liu, M. Yang, P.-F.Yan, X.-M.Liu, Z.-C. Tan, U. Welz-Biermann, Density and Surface tension of ionic liquids [Cnpy][NTf2] (n = 2, 4, 5), J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 4928-4930.
7. D. Lapeña, L. Lomba , M. Artal , C. Lafuente , B. Giner. Thermophysical characterization of the deep eutectic solvent choline chloride: ethylene glycol and one of its mixtures with water. Fluid Phase Equilib. 492 (2019) 1-9.
8. F. Yebra, K. Zemankova, J. Troncoso, Speed of sound in ionic liquids with a common ion as a function of pressure and temperature, J. Chem. Thermodyn. 116 (2018) 235-240.
9. P. Brocos, A. Piñeiro, R. Bravo, A. Amigo, Refractive indices, molar volumes and molar refractions of binary liquid mixtures: concepts and correlations, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 550–557.
10. L. Lomba, B. Giner, E. Zuriaga, I. Gascon, C. Lafuente, Thermophysical properties of lactates, Thermochim. Acta 575 (2014) 305-312.
11. B. Bittner, R. J. Wrobel, E. Milchert, Physical properties of pyridinium ionic liquids, J. Chem. Thermodyn. 55 (2012) 159-165.

Mezclas líquidas multicomponente

12. Q. Liu, P. Yan, M. Yang, Z.-C. Tan, C. Li, B. U. Welz, Dynamic viscosity and conductivity of ionic liquids [Cnpy][NTf₂] (n=2, 4, 5), *Acta Phys. Chim. Sin.* 27 (2011) 2762-2766.
13. A. Diedrichs, J. Gmehling, Measurement of heat capacities of ionic liquids by differential scanning calorimetry, *Fluid Phase Equilib.* 244 (2006) 68-77.
14. F. S. Oliveira, M. G. Freire, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, I. M. Marrucho, Structural and positional isomerism influence in the physical properties of pyridinium NTf₂-based ionic liquids: Pure and water-saturated mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 4514-4520.
15. Tomida, D.; Kenmochi, S.; Qiao, K.; Tsukada, T.; Yokoyama, C. Densities and thermal conductivities of N-alkylpyridinium tetrafluoroborates at high pressure, *Fluid Phase Equilib.* 340 (2013) 31-36
16. Dreiseitlova, J.; Rehak, K.; Vreekamp, R. Mutual Solubility of Pyridinium-Based Tetrafluoroborates and Toluene, *J. Chem. Eng. Data* 55(9) (2010) 3051-3054.
17. Espiau, F.; Ortega, J.; Fernandez, L.; Wisniak, J. Liquid Liquid Equilibria in Binary Solutions Formed by [Pyridinium-Derived][F4B] Ionic Liquids and Alkanols: New Experimental Data and Validation of a Multiparametric Model for Correlating LLE Data, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 12259-12270.

ANEXO

Tabla 1. Propiedades termofísicas experimentales y derivadas del líquido iónico [Hpy][BF₄] a $p = 0,1$ MPa en función de la temperatura, T : densidad, ρ , velocidad de propagación del sonido, u , compresibilidad isoentrópica, κ_s , índice de refracción, n_D , refracción molar, R_m , tensión superficial, σ , viscosidad cinemática, ν , y viscosidad dinámica, η , conductividad eléctrica, κ , capacidad calorífica molar isobárica, $C_{p,m}$ ^a.

T / K	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$u / m \cdot s^{-1}$	κ_s / TPa^{-1}	n_D	$R_m / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\sigma / mN \cdot m^{-1}$	$\nu / mm \cdot s^{-1}$	$\eta / mPa \cdot s$	$\kappa / mS \cdot cm^{-1}$	$C_{p,m} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
278,15	1,16787	1606,72	331,68	-	-	41,31	1585	1851	0,115	495,0
280,65	1,16618	1596,69	336,35	-	-	41,12	1252	1460	0,146	497,6
283,15	1,16448	1587,44	340,78	1,452944	28,283	40,87	998,2	1162	0,186	499,0
285,65	1,16277	1578,67	345,08	1,452273	28,288	40,74	802,1	932,7	0,233	501,7
288,15	1,16107	1570,46	349,21	1,451596	28,292	40,51	651,0	755,9	0,288	502,7
290,65	1,15936	1562,68	353,22	1,450922	28,297	40,39	531,7	616,4	0,355	504,7
293,15	1,15767	1555,35	357,07	1,450233	28,301	40,22	438,9	508,1	0,431	506,8
295,65	1,15596	1547,78	361,11	1,449559	28,306	40,06	363,5	420,2	0,521	508,7
298,15	1,15425	1540,85	364,90	1,448888	28,311	39,87	306,8	354,1	0,624	510,7
300,65	1,15254	1534,17	368,64	1,448206	28,316	39,64	264,7	305,1	0,742	512,7
303,15	1,15087	1527,62	372,34	1,447526	28,319	39,42	225,5	259,5	0,875	515,5
305,65	1,14914	1521,24	376,04	1,446848	28,325	39,24	192,6	221,3	1,017	517,5
308,15	1,14753	1514,88	379,73	1,446173	28,327	39,07	165,3	189,7	1,175	519,0
310,65	1,14593	1508,67	383,40	1,445491	28,329	38,89	143,0	163,9	1,358	520,9
313,15	1,14429	1502,54	387,09	1,444826	28,333	38,70	124,2	142,1	1,566	523,3
315,65	1,14267	1496,48	390,78	1,444153	28,335	38,59	108,6	124,1	1,798	525,5
318,15	1,14102	1490,47	394,51	1,443473	28,338	38,37	94,69	108,0	2,050	526,7
320,65	1,13938	1484,47	398,28	1,442804	28,342	38,18	84,51	96,29	2,330	528,8

Tabla 1. Continuación

T / K	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$u / m \cdot s^{-1}$	κ_s / TPa^{-1}	n_D	$R_m / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\sigma / mN \cdot m^{-1}$	$\nu / mm \cdot s^{-1}$	$\eta / mPa \cdot s$	$\kappa / mS \cdot cm^{-1}$	$C_{p,m} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
323,15	1,13774	1478,50	402,08	1,442207	28,344	38,06	73,38	83,49	2,65	530,7
325,65	1,13610	1473,19	405,57	1,441530	28,347	37,91	65,67	74,61	3,02	532,8
328,15	1,13447	1467,08	409,54	1,440852	28,349	37,72	58,58	66,46	3,40	534,7
330,65	1,13285	1460,86	413,63	1,440175	28,351	37,52	53,09	60,14	3,80	537,3
333,15	1,13125	1454,34	417,94	1,439497	28,353	37,36	47,20	53,40	4,21	539,0
335,65	1,12961	1448,09	422,16	1,43882	28,355	37,15	42,68	48,21	4,65	541,5
338,15	1,12797	1441,82	426,46	1,438142	28,360	36,92	38,65	43,60	5,12	543,4